

AN 1973-74953U [197349] WPIDS Full-text  
 TI Fire resistant polyurethane foam - prepd from chlorinated polyether polyols  
 DC A25  
 IN BONNETY G; BOULET J C; LOLIVIER J; TROUILLET P; WALRAEVENS R  
 PA (SOLV-C) SOLVAY & CIE  
 CYC 10  
 PI NL 7306245 A (197349)\* NL  
 BE 798674 A (197349) FR  
 DE 2323702 A (197352) DE  
 DE 2344595 A 19740110 (197403) DE  
 FR 2180138 A 19731228 (197405) FR <--  
 JP 49048797 A 19740511 (197428) JA  
 GB 1371488 A 19741023 (197443) EN  
 DE 2323702 B 19741121 (197448) DE  
 CH 568343 A 19751031 (197546) DE  
 AT 7304197 A 19760515 (197624) DE  
 US 4072638 A 19780207 (197808) EN  
 CA 1051599 A 19790327 (197914) EN  
 US 4173710 A 19791106 (197946) EN  
 JP 56024654 B 19810608 (198127) JA  
 NL 175302 B 19840516 (198423) NL  
 DE 2344595 C 19841108 (198446) DE  
 PRAI LU 1973-67005 19730212  
 LU 1972-65359 19720515  
 IC IC C08G0018-14  
 IPCR C07C0041-00 [I,A]; C07C0041-00 [I,C]; C07C0043-00 [I,C]; C07C0043-00 [I,C]; C07C0043-13 [I,A]; C07C0043-13 [I,A]; C07C0067-00 [I,A]; C07C0067-00 [I,C]; C08G0018-00 [I,A]; C08G0018-00 [I,C]; C08G0018-00 [I,C]; C08G0018-50 [I,A]; C08G0018-50 [I,A]; C08G0059-00 [I,C]; C08G0059-14 [I,A]; C08G0065-00 [I,A]; C08G0065-00 [I,C]; C08G0065-00 [I,C]; C08G0065-22 [I,A]; C08G0065-24 [I,A]; C08G0065-26 [I,A]; C08G0065-32 [I,A]; C08G0065-324 [I,A]; C08G0065-327 [I,A]; C08G0065-335 [I,A]  
 EPC C07C0043-13N; C08G0018-50C3; C08G0018-50C3B; C08G0059-14H6; C08G0065-22B; C08G0065-24; C08G0065-26M; C08G0065-324; C08G0065-327; C08G0065-335  
 NCL NCLM 521/174.000  
 NCLS 521/126.000; 521/129.000; 521/174.000; 568/614.000; 568/674.000; 568/676.000  
 AB NL 7306245 A UPAB: 20050815  
 Chlorinated polyether polyols for the preparation of rigid and semi-rigid, fire resistant polyurethane foams have formula (I): (where Z is an organic group with the valence P; p is 2-6; x and y are each 0-12; the average value of x+y is 0-12; z(x+y) or x+y is equal to the average value of x+y in the whole molecule, and is 1-72).  
 FS CPI  
 MC CPI: A05-A03; A09-A01; A10-E09; A12-S02B

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication : **2.180.138**  
(A n'utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction).

②① N° d'enregistrement national **73.15798**  
(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1<sup>re</sup> PUBLICATION

②② Date de dépôt ..... 2 mai 1973, à 10 h 20 mn.  
④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 47 du 23-11-1973.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.) **C 08 g 22/44; C 08 g 30/10; C 09 k 3/28.**

⑦① Déposant : Société anonyme dite : SOLVAY & CIE, résidant en Belgique.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire :

⑤④ Polyéthers-polyols halogénés et mousses de polyuréthane fabriquées au départ de ceux-ci.

⑦② Invention de :

③③ ③② ③① Priorité conventionnelle : *Demandes de brevets déposées dans le Grand-Duché de Luxembourg,  
le 15 mai 1972, n. 65.359 et le 12 février 1973, n. 67.005 au nom de la demanderesse.*

La présente invention est relative à de nouveaux polyéthers-polyols halogénés ainsi qu'aux mousses de polyuréthane fabriquées au départ de ceux-ci.

On sait que les mousses de polyuréthane rigides trouvent des applications multiples et diverses dans l'industrie et notamment dans les secteurs de la construction et de l'isolation où la résistance au feu est une propriété désirable voir indispensable.

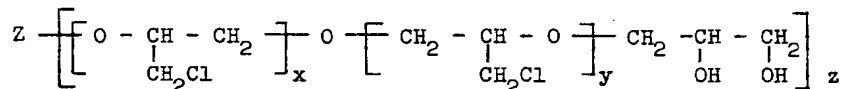
Il existe plusieurs moyens pour impartir des propriétés de résistance au feu aux mousses de polyuréthane. Un procédé bien connu consiste à incorporer aux mousses des additifs ignifuges comme l'oxyde d'antimoine ou encore des composés halogénés et/ou phosphorés tels que les phosphates de tris(dibromopropyle) ou de tris(dichloropropyle), les biphényles chlorés et les hydrocarbures halogénés. Ces additifs non liés chimiquement au polymère de base sont incapables d'assurer une résistance au feu permanente uniformément répartie. Par ailleurs, ils ont en règle générale un effet plastifiant sur la mousse, et par voie de conséquence, déprécient ses propriétés mécaniques, notamment sa résistance à la compression et sa stabilité dimensionnelle.

Un autre moyen pour fabriquer des mousses de polyuréthane résistant au feu consiste à mettre en oeuvre des polyols halogénés et/ou phosphorés.

Dans le brevet français 1 350 425 du 12.3.1963 au nom de Olin Mathieson Corp, on a décrit l'emploi de polyéthers-polyols halogénés fabriqués par addition d'épihalohydrines sur des alcools polyhydriques monomères contenant au moins deux groupements hydroxyles. Cette réaction d'addition fournit des polyéthers-polyols halogénés comportant un nombre de fonctions hydroxyles secondaires égal au nombre de fonctions hydroxyles du réactif hydroxylé de départ. Les polyuréthanes cellulaires résultant de la réaction de polyisocyanates organiques sur ces polyéthers-polyols halogénés présentent certes des propriétés permanentes et satisfaisantes de résistance au feu mais leur stabilité dimensionnelle est généralement insuffisante. Par ailleurs, leur fabrication est difficile du fait de la faible réactivité de ces polyéthers-polyols : cette réactivité est encore plus faible que celles des polyéthers-polyols non halogénés correspondants.

La Demanderesse a maintenant trouvé de nouveaux polyéthers-polyols halogénés permettant en particulier la fabrication de mousses de polyuréthane ignifuges en permanence.

Les polyéthers-polyols halogénés selon l'invention répondent à la formule générale :



dans laquelle z représente un nombre compris entre 2 et 6, x et y représentent

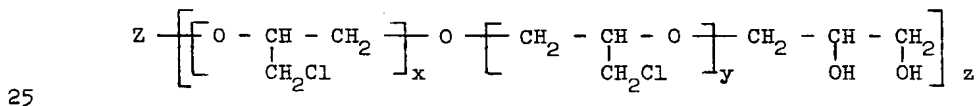
des nombres compris entre 0 et 12 tels que la valeur moyenne  $\overline{x + y}$  par chaîne est comprise entre 0 et 12 et que  $z (\overline{x + y})$  où  $\overline{x + y}$  représente la valeur moyenne de  $x + y$  dans toute la molécule est comprise entre 1 et 72 et Z représente un radical organique de valence z.

- 5 Les polyéthers-polyols chlorés selon l'invention sont caractérisés par la présence de groupements  $\alpha$ -diols : ils contiennent des groupements hydroxyles primaires et secondaires non désactivés par la proximité immédiate d'atomes de chlore.

- 10 Du fait de leurs propriétés particulières les polyéthers-polyols halogénés selon l'invention trouvent des applications nombreuses et diverses telles que la fabrication de résines alkydes et d'adjuvants pour résines époxydes. Ces polyéthers-polyols conviennent également à la fabrication de polyéthers-polyols chlorés et phosphorés par réaction avec des composés organiques et/ou inorganiques du phosphore tels que les acides phosphoreux, phosphoriques, pyro- et poly-  
15 phosphoriques, les acides mono- et diphosphoniques et leurs esters.

On a trouvé en particulier que les polyéthers-polyols halogénés selon l'invention sont appropriés à la fabrication de mousses de polyuréthane rigides et semi-rigides résistant au feu. L'invention concerne également un procédé de fabrication de mousses de polyuréthane rigides ou semi-rigides résistant au feu.

- 20 Selon ce procédé, on fabrique des mousses de polyuréthane rigides ou semi-rigides ignifuges par réaction d'un polyisocyanate organique et d'au moins un polyéther-polyol de formule générale :



- dans laquelle z représente un nombre compris entre 2 et 6, x et y représentent des nombres compris entre 0 et 12 tels que la valeur moyenne  $\overline{x + y}$  par chaîne est comprise entre 0 et 12 et que  $z (\overline{x + y})$  où  $\overline{x + y}$  représente la valeur moyenne de  $x + y$  dans toute la molécule est comprise entre 1 et 72 et Z représente  
30 un radical organique de valence z.

- Des polyéthers-polyols chlorés selon l'invention qui sont particulièrement préférés pour la fabrication de mousses de polyuréthane rigides ignifuges répondent à la formule générale ci-dessus, dans laquelle z représente un nombre compris entre 2 et 6, x et y représentent des nombres compris entre 0 et 4 tels que  
35 la valeur moyenne  $\overline{x + y}$  par chaîne est comprise entre 0 et 4 et que  $z (\overline{x + y})$  où  $\overline{x + y}$  représente la valeur moyenne de  $x + y$  dans toute la molécule est comprise entre 1 et 24 et Z représente un radical organique de valence z en  $\text{C}_2$  à  $\text{C}_6$ .

- Des polyéthers-polyols tout particulièrement préférés pour la fabrication de mousses de polyuréthane rigides répondent à la formule générale ci-dessus  
40 dans laquelle z, x et y ont la signification définie ci-dessus et Z représente

un radical aliphatique saturé ou non saturé, halogéné de valence  $z$  en  $C_2$  à  $C_6$ , l'halogène étant choisi dans le groupe comprenant le chlore et le brome.

Les polyéthers-polyols halogénés selon l'invention permettent la fabrication de mousses de polyuréthane ignifuges possédant des propriétés mécaniques analogues sinon supérieures à celles des polyéthers-polyols commerciaux non halogénés.

Les polyéthers-polyols halogénés de l'invention peuvent être utilisés seuls ou en mélange pour la fabrication de polyuréthanes.

La proportion relative en polyols-polyéthers halogénés selon l'invention dans le mélange de polyéthers-polyols mis en oeuvre peut varier dans une assez large mesure. Les propriétés d'auto-extinguibilité du polyuréthane résultant sont bien entendu d'autant meilleures que cette proportion est élevée. Des polyuréthanes rigides auto-extinguibles selon la norme ASTM D 1692 peuvent être obtenus par la mise en oeuvre de mélanges de polyéthers-polyols comprenant un ou plusieurs polyéthers-polyols non halogénés et 40 %, de préférence 70 % en poids des polyéthers-polyols selon l'invention les moins riches en halogène, et seulement 20 à 35 % en poids des polyéthers-polyols halogénés selon l'invention les plus riches en halogène.

Les mousses de polyuréthane rigides et semi-rigides faisant l'objet de l'invention sont fabriquées de manière connue en soi, par réaction de polyéthers-polyols halogénés selon l'invention ou respectivement de mélanges de polyéthers-polyols non halogénés et halogénés selon l'invention et de polyisocyanates organiques, en présence d'un agent de moussage et d'un ou plusieurs catalyseurs de réaction, éventuellement d'eau, d'agents émulsionnants et/ou stabilisants, de matières de charge, de pigments, etc.

Les polyéthers-polyols halogénés selon l'invention sont appropriés à la fabrication de mousses de polyuréthane par tous les procédés classiques de moussage tels que le procédé en une étape, dit "one-shot", les procédés utilisant un prépolymère ou un semi-prépolymère, le procédé de pré-expansion dit "frothing".

Tous les isocyanates organiques couramment utilisés pour la fabrication de mousses de polyuréthane rigides conviennent. Des isocyanates particulièrement préférés sont le bis-(4-phénylisocyanate) de méthylène à l'état pur ou partiellement polymérisé, les diisocyanates de tolylène à l'état pur ou sous forme de mélanges d'isomères, le 1,5-diisocyanate de naphtalène.

La quantité théorique de polyisocyanate nécessaire à la fabrication de polyuréthane est calculée de manière connue en fonction de l'indice d'hydroxyle du ou des polyéthers-polyols et, le cas échéant de l'eau présents. On utilise avantageusement un léger excès de polyisocyanate de manière à garantir un indice d'isocyanate de 105 à 120 ce qui améliore la résistance à la distorsion à chaud de la mousse de polyuréthane rigide résultante.

Le catalyseur utilisé peut être l'un quelconque des catalyseurs connus comme étant utilisés à cet effet, notamment les amines tertiaires telles la triéthylènediamine(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane), la triéthylamine, la triméthylamine, le diméthylaminoéthanol et les sels métalliques tels les sels d'antimoine, d'étain et de fer. La triéthylamine constitue un catalyseur particulièrement préféré.

La quantité de catalyseur peut varier dans une certaine mesure ; elle affecte les propriétés mécaniques de la mousse résultante. On utilise généralement de 0,1 à 3 % en poids de catalyseur par rapport au polyéther-polyol ou mélange de polyéthers-polyols.

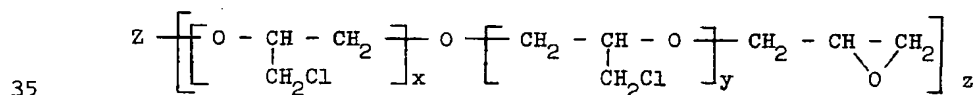
Le choix de l'agent de moussage n'est pas critique. Les agents de moussage connus conviennent tous sans exception et, notamment, l'eau, les hydrocarbures halogénés tels le chlorure de méthylène et le chloroforme, ainsi que les chlorofluoroalkanes tels le trichloromonofluorméthane (R 11), le dichlorodifluorométhane (R 12) et le trichlorotrifluoréthane (R 113).

La quantité d'agent de moussage peut également varier dans une assez large mesure. On utilise avantageusement de 0,1 à 10 % en poids d'eau et/ou de 1 à 70 % en poids d'hydrocarbure halogéné par rapport au polyéther-polyol ou mélange de polyéthers-polyols.

Il peut être utile de préparer les mousses de polyuréthane en utilisant de faibles quantités d'un agent tensioactif contribuant à améliorer la structure cellulaire et, de préférence, de 0,2 à 2 % en poids par rapport au polyéther-polyol ou mélange de polyéthers-polyols.

Les polyéthers-polyols chlorés faisant l'objet de l'invention peuvent être obtenus par oligomérisation, co-oligomérisation, condensation, déshydrochloration et hydrolyse au départ d'épichlorhydrine d'une part, et d'autre part, d'eau ou de composés di- ou polyhydroxylés, éventuellement halogénés et/ou comportant des liens éther-oxyde, et/ou des doubles liaisons susceptibles d'être halogénées dans une étape ultérieure selon des techniques bien connues de l'homme de l'art.

Un mode opératoire approprié consiste en l'hydrolyse en milieu acide dilué des éthers di- ou polyglycidyliques des oligomères de l'épichlorhydrine de formule générale :



dans laquelle z représente un nombre compris entre 2 et 6, x et y représentent des nombres compris entre 0 et 12 tels que la valeur moyenne  $\overline{x + y}$  par chaîne est comprise entre 0 et 12 et que  $z(\overline{x + y})$  où  $\overline{x + y}$  représente la valeur moyenne de  $x + y$  dans toute la molécule est compris entre 1 et 72 et Z représente un

radical organique saturé ou non saturé, éventuellement halogéné, de valence z.

Cette hydrolyse peut s'accompagner de réactions secondaires de condensation qui amènent un allongement des chaînes avec formation de polyéthers-polyols chlorés plus riches en chlore et moins riches en fonctions hydroxyles.

- 5 Il n'est pas indispensable de séparer ces produits qui sont également des polyéthers-polyols chlorés contenant des groupements  $\alpha$ -diols et dont la présence ne nuit aucunement à la synthèse de produits plus élaborés.

L'hydrolyse des éthers di- et polyglycidyliques des oligomères de l'épichlorhydrine s'effectue avantageusement en milieu acide nitrique ou perchlorique.

- 10 Les quantités d'eau et d'acide à mettre en oeuvre pour l'hydrolyse peuvent varier dans une large mesure. Elles régissent notamment la durée de la réaction ainsi que le taux des réactions secondaires de condensation. On utilise avantageusement  $1,2 \cdot 10^{-2}$  à  $2,5 \cdot 10^{-2}$  moles d'acide nitrique et 1 à 10 kg d'eau par mole d'éther di- ou polyglycidylique.

- 15 La réaction d'hydrolyse s'effectue sous agitation à la température d'ébullition du mélange réactionnel. La fin de réaction est détectée par dosage de l'oxygène oxirannique résiduel.

- Après refroidissement, le produit de la réaction peut se présenter sous la forme d'un système à deux phases : une phase aqueuse contenant les polyéthers-  
20 polyols chlorés les plus légers et les plus riches en fonctions hydroxyles et une phase organique dense saturée d'eau contenant les polyéthers-polyols halogénés les plus lourds et les plus riches en halogène. Il n'est pas indispensable de séparer ces deux phases et de les traiter séparément pour isoler les polyéthers-polyols qu'elles contiennent.

- 25 Le mode opératoire décrit ci-dessus est approprié à la fabrication de polyéthers-polyols halogénés "sur mesure" présentant des teneurs relatives variables en halogène et en fonctions hydroxyles déterminées par le choix approprié de l'éther glycidylique initial et/ou des conditions d'hydrolyse.

- Les éthers di- et polyglycidyliques des oligomères de l'épichlorhydrine  
30 sont obtenus, de manière connue en soi, par déshydrochloration en milieu alcalin des polyéthers-polyols chlorés à groupements chlorhydriniques terminaux résultant de l'oligomérisation de l'épichlorhydrine initiée par de l'eau ou un composé di- ou polyhydroxylé qui peut être de nature aliphatique, alicyclique ou aromatique, saturé ou insaturé, halogéné ou non halogéné.

- 35 Un premier type d'éthers di- et polyglycidyliques conformes à la formule ci-dessus, comprend ceux dont la formule comporte un radical Z non halogéné. Ils sont obtenus par déshydrochloration des polyéthers-polyols chlorés qui résultent de l'oligomérisation catalytique de l'épichlorhydrine initiée par des polyols saturés ou non saturés, tels l'éthylène-, le propylène- et l'hexaméthylène-

lèneglycols, la glycérine, le butane-et l'hexanetriol, le triméthylolpropane, l'érythritol et le pentaérythritol, le mannitol et le sorbitol, le résorcinol, le catéchol, l'hydroquinone, le bisphénol A, le di- et le tri-éthylèneglycol, le di- ou le tri-propylèneglycol, les 2-butène-1,4-diol, 3-butène-1,2-diol, 5 2-butyne-1,4-diol, 3-butyne-1,2-diol, 1,5-hexadiène-3,4-diol, 2,4-hexadiène-1,6-diol, 1,5-hexadiyne-3,4-diol, 2,4-hexadiyne-1,6-diol.

Les polyols qui sont particulièrement préférés sont les polyols aliphatiques et spécialement le 2-butène-1,4-diol et le 2-butyne-1,4-diol, l'éthylèneglycol et la glycérine. L'emploi de ces derniers initiateurs conduit à l'obten- 10 tion d'éthers di- et polyglycidyliques répondant à la formule générale ci-dessus dans laquelle Z représente respectivement les radicaux  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  et  $-\text{CH}_2-\underset{\textstyle |}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$ .

Un second type d'éthers di- et polyglycidyliques conduisant à des poly- éthers-polyols à teneur en halogène plus élevée comprend ceux dont la formule 15 ci-dessus comporte un radical Z halogéné, l'halogène étant choisi dans le groupe comprenant le chlore et le brome. Ils peuvent être obtenus par déshydrochloration des polyéthers-polyols chlorés qui résultent de l'oligomérisation catalytique de l'épichlorhydrine initiée par des polyols halogénés, saturés ou non saturés tels les monochlor- et monobromhydrines du glycérol, le 3,4-dibromo- 20 1,2-butanediol, le 2,3-dibromo-1,4-butanediol, les 2,3-dibromo-2-butène-1,4-diols, les 3,4-dibromo-2-butène-1,2-diols, le 2,2(bis)bromométhyl-1,3-propanediol, le 1,2,5,6-tétrabromo-3,4-hexanediol.

L'oligomérisation de l'épichlorhydrine peut également être initiée par un mélange de diols bromés et/ou insaturés.

25 Le rapport molaire de l'épichlorhydrine et du polyol initiateur n'est pas critique et peut varier dans de larges proportions. Ce rapport régit l'indice d'hydroxyle du polyéther-polyol résultant.

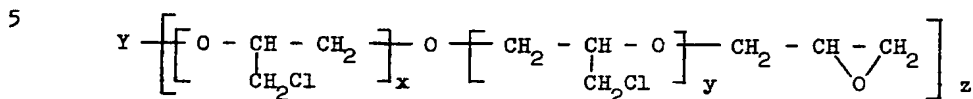
Le catalyseur d'oligomérisation peut être l'un quelconque des catalyseurs acides connus pour ce type de réaction. On utilise néanmoins, de préférence, 30 le trifluorure de bore à l'état libre ou complexé.

Des éthers di- et polyglycidyliques des oligomères bromés de l'épichlorhydrine peuvent également être obtenus par bromation moléculaire partielle ou totale des éthers di- ou polyglycidyliques des oligomères insaturés de l'épi- chlorhydrine obtenus par déshydrochloration en milieu alcalin des polyéthers- 35 polyols chlorés insaturés résultant de l'oligomérisation catalytique de l'épichlorhydrine, initiée par un composé di- ou polyhydroxylé insaturé.

En outre, la teneur en halogène des polyéthers-polyols de l'invention peut encore être augmentée et, par là, la résistance à la flamme des polyuréthanes qui en dérivent, si ces polyéthers-polyols présentent encore des insaturations,



par une bromation partielle ou totale de ces insaturations. Selon cette technique, on brome les polyols insaturés résultant de l'hydrolyse en milieu acide dilué des éthers di- ou polyglycidyliques des oligomères insaturés de l'épichlorhydrine de formule générale :



dans laquelle x, y et z répondent à la définition ci-dessus et Y représente un radical organique insaturé de valence z.

- 10 Le mode de bromation des polyéthers-polyols et des éthers glycidyliques n'est pas critique. On peut opérer de manière connue en soi, éventuellement en présence d'un catalyseur et d'un solvant inerte tel que le chloroforme, le tétrachlorure de carbone, le chlorure de méthylène, l'o-dichlorobenzène.

La température est généralement maintenue en-dessous de 50-60°C.

- 15 La quantité de brome mise en oeuvre n'est pas critique. On utilise néanmoins de préférence le brome en quantité quasi stoechiométrique.

Des polyéthers-polyols particulièrement préférés répondent à la formule générale dans laquelle Z représente les radicaux  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}-$  ;  $-\text{CH}_2-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CH}_2-$  ;  $-\text{CH}_2-\text{CBr}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ .

- 20 Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

Les exemples 1, 2, 3, 4 et 5 concernent la fabrication de mélanges de polyéthers-polyols chlorés par hydratation des éthers glycidyliques d'oligomères de l'épichlorhydrine obtenus par addition d'épichlorhydrine sur le monochloropropanediol (exemples 1, 2, 3), l'éthylèneglycol (exemple 4) et la glycérine

- 25 exemple 5).

L'exemple 6 concerne la fabrication de polyéthers-polyols chlorobromés par bromation des polyéthers-polyols chlorés insaturés résultant de l'hydrolyse de l'éther diglycidylique fabriqué par addition d'épichlorhydrine sur le butynediol.

- 30 Les exemples 7 et 8 concernent des mousses de polyuréthane fabriquées à l'intervention de mélanges de polyéthers-polyols chlorés fabriqués respectivement selon les exemples 1 et 4.

- L'exemple 9 concerne des mousses de polyuréthane fabriquées à l'intervention d'un mélange de polyéthers-polyols chlorobromés selon l'exemple 6 et d'un  
35 polyéther-polyol commercial non halogéné présentant un indice d'hydroxyle de 503, une viscosité à 20°C de 118 poises, vendu sous la marque VORANOL RN 490.

L'exemple 10, de référence, concerne des mousses de polyuréthane fabriquées à l'intervention du polyéther-polyol commercial.

L'exemple 11, de référence, concerne des mousses de polyuréthane fabriquées

à l'intervention d'un polyéther-polyol chloré selon le brevet précité de Olin Matheson Corp, et synthétisé par oligomérisation de l'épichlorhydrine en présence de glycérine dans le rapport molaire 4/1.

#### Exemple 1

5 Dans un réacteur en verre de 2 litres, plongeant dans un bain d'huile thermostatisé, équipé d'un agitateur et d'un condenseur à reflux, on introduit à température ambiante 500 g, soit 1 mole d'éther diglycidylique du tétramère de l'épichlorhydrine, 1000 cm<sup>3</sup> d'eau déminéralisée et 12,5 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique normal.

10 Le milieu est porté à l'ébullition et maintenu sous agitation constante. Après 20 heures, le dosage de l'oxygène oxirannique indique que tout l'éther diglycidylique est hydraté. Le mélange réactionnel est alors refroidi et soumis tel quel, sans séparation des phases aqueuse et organique, à une évaporation sous pression réduite de manière à chasser la majeure partie de l'eau. Les  
15 polyéthers-polyols chlorés sont ensuite séchés par entraînement azéotropique de l'eau par le chlorure de méthylène. Un entraînement par de l'azote à 60°C permet de chasser les dernières traces d'eau et de chlorure de méthylène. On recueille un liquide limpide, relativement visqueux ayant les caractéristiques suivantes :

|    |  |       |
|----|--|-------|
| 20 | poids spécifique, 20°C                             | 1,337 |
|    | viscosité à 20°C, poises                           | 750   |
|    | teneur en chlore, % en poids                       | 25    |
|    | indice d'hydroxyle, mg KOH/g polyol                | 409   |
|    | indice de coloration Gardner                       | 9     |
| 25 | masse moléculaire moyenne mesurée                  | 534   |
|    | valeur moyenne de $(\bar{x} + \bar{y})$ , calculée | 1,51  |

#### Exemple 2

On opère selon un mode opératoire conforme à celui de l'exemple 1 en utilisant 500 g, soit 0,815 mole d'éther diglycidylique du trimère de l'épichlorhydrine. On recueille un liquide limpide ayant les caractéristiques suivantes:

|    |  |       |
|----|--|-------|
| 30 | poids spécifique, 20°C                             | 1,329 |
|    | viscosité à 20°C, poises                           | 610   |
|    | teneur en chlore, % en poids                       | 24,21 |
|    | indice d'hydroxyle, mg KOH/g polyol                | 458   |
| 35 | indice de coloration Gardner                       | 6     |
|    | masse moléculaire moyenne mesurée                  | 469   |
|    | valeur moyenne de $(\bar{x} + \bar{y})$ , calculée | 1,19  |

Le mélange décrit de polyéthers-polyols chlorés fabriqués selon l'exemple 2 est décanté et séparé en une phase aqueuse et une phase organique et les deux

phases sont alors traitées séparément afin d'isoler les produits qu'elles contiennent.

Le produit recueilli en phase aqueuse qui représente 47 % en poids du total des produits recueillis en phases aqueuse et organique présente les pro-

5 propriétés suivantes :

|    |  |       |
|----|--|-------|
|    | poids spécifique, 20°C                             | 1,320 |
|    | viscosité à 20°C, poises                           | 410   |
|    | teneur en chlore, % en poids                       | 22,65 |
|    | indice d'hydroxyle, mg KOH/g polyol                | 562   |
| 10 | indice de coloration Gardner                       | 6     |
|    | masse moléculaire moyenne mesurée                  | 366   |
|    | valeur moyenne de $(\bar{x} + \bar{y})$ , calculée | 0,66  |

Le produit recueilli en phase organique présente les propriétés suivantes :

|    |  |       |
|----|--|-------|
|    | poids spécifique, 20°C                             | 1,336 |
| 15 | viscosité à 20°C, poises                           | 418   |
|    | teneur en chlore, % en poids                       | 26,22 |
|    | indice d'hydroxyle, mg KOH/g polyol                | 360   |
|    | indice de coloration Gardner                       | 6     |
|    | Masse moléculaire moyenne, mesurée                 | 567   |
| 20 | valeur moyenne de $(\bar{x} + \bar{y})$ , calculée | 1,75. |

#### Exemple 3

On opère selon un mode opératoire conforme à celui de l'exemple 1, en utilisant 500 g, soit 1,185 moles d'éther diglycidyle du pentamère de l'épichlorhydrine. On recueille un liquide limpide ayant les propriétés suivantes :

|    |  |       |
|----|--|-------|
| 25 | poids spécifique, 20°C                             | 1,344 |
|    | viscosité à 20°C, poises                           | 950   |
|    | teneur en chlore, % en poids                       | 29,29 |
|    | indice d'hydroxyle, mg KOH/g polyol                | 336   |
|    | indice de coloration Gardner                       | 7     |
| 30 | masse moléculaire moyenne mesurée                  | 643   |
|    | valeur moyenne de $(\bar{x} + \bar{y})$ , calculée | 2,12. |

#### Exemple 4

On opère selon un mode opératoire conforme à celui de l'exemple 1 en utilisant 500 g, soit 1,10 mole d'éther diglycidyle d'un oligomère de l'épichlorhydrine, fabriqué par déshydrochloration du produit résultant de l'addition de 35 5 moles d'épichlorhydrine sur 1 mole d'éthylèneglycol.

On recueille un liquide limpide ayant les caractéristiques suivantes :

|  |                          |       |
|--|--------------------------|-------|
|  | poids spécifique, 20°C   | 1,312 |
|  | viscosité à 20°C, poises | 291   |

|   |       |
|---|-------|
| teneur en chlore, % en poids                      | 22,8  |
| indice d'hydroxyle, mg KOH/g polyol               | 430   |
| indice de coloration Gardner                      | 6     |
| masse moléculaire moyenne                         | 506   |
| valeur moyenne de $\overline{(x + y)}$ , calculée | 1,63. |

5 Exemple 5

On opère selon un mode opératoire conforme à celui de l'exemple 1 en utilisant 500 g, soit 0,55 mole d'éther triglycidique d'un oligomère de l'épichlorhydrine, fabriqué par déshydrochloration du produit résultant de l'addition de 10 moles d'épichlorhydrine sur 1 mole de glycérine.

|    |   |       |
|----|---|-------|
| 10 | On recueille un liquide très visqueux ayant les caractéristiques suivantes: |       |
|    | poids spécifique, 20°C  | 1,343 |
|    | teneur en chlore, % en poids  | 26,5  |
|    | indice d'hydroxyle, mg KOH/g polyol   | 308   |
|    | indice de coloration Gardner  | 12    |
| 15 | masse moléculaire moyenne mesurée   | 989   |
|    | valeur moyenne de $\overline{(x + y)}$ , calculée                           | 2,59. |

Exemple 6

Dans un réacteur en verre de 2 litres, plongeant dans un bain d'huile thermostatisé, équipé d'un agitateur et d'un condenseur à reflux, on introduit à 20 température ambiante 500 g, soit 1,16 mole d'éther diglycidique d'un oligomère insaturé de l'épichlorhydrine, fabriqué par déshydrochloration du produit résultant de l'addition de 45 moles d'épichlorhydrine sur 1 mole de butynediol, 1000 cm<sup>3</sup> d'eau déminéralisée et 2,9 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse d'acide perchlorique à 70 % en poids.

25 On opère ensuite selon le mode opératoire de l'exemple 1. On recueille un liquide mobile brunâtre, constitué par 1,16 mole de polyéther-polyol chloré comportant une insaturation acétylénique.

Au mélange réactionnel refroidi, additionné de 1,4 g de diéthyléthérate de trifluorure de bore, on ajoute goutte à goutte 1,16 mole de brome. On veille à 30 ce que la température ne dépasse pas 50°C. Après l'introduction du brome qui a duré environ 2 heures on laisse le mélange sous agitation jusqu'à ce que les vapeurs brunes de la phase gazeuse disparaissent. On neutralise ensuite l'acidité par addition de carbonate de calcium anhydre et on maintient sous forte agitation pendant 2 heures. On observe un dégagement d'anhydride carbonique. La 35 masse obtenue étant assez visqueuse, on ajoute 0,5 litre de chlorure de méthylène et on filtre afin d'éliminer le carbonate de calcium. Le chlorure de méthylène est ensuite éliminé par évaporation à 95°C sous 15 mm de mercure jusqu'à poids constant.

Les caractéristiques du polyéther-polyol chlorobromé obtenu, qui comporte

une double liaison sont les suivantes :

|   |  |      |
|---|--|------|
|   | poids spécifique, 20°C                   | 1,67 |
|   | viscosité à 20°C, poises                 | 900  |
|   | teneur en chlore, % en poids             | 14,2 |
| 5 | teneur en brome, % en poids              | 25,6 |
|   | indice d'hydroxyle mg KOH/g polyol       | 330  |
|   | indice de coloration Gardner             | 10   |
|   | masse moléculaire <u>moyenne</u> mesurée | 746  |
|   | valeur moyenne de $(x + y)$ , calculée   | 1,9. |

#### 10 Exemple 7

Dans un récipient en verre de 400 cm<sup>3</sup>, on introduit successivement 100 g de polyéthers-polyols chlorés de l'exemple 1, 0,5 g de silicone DC 193, 2 g de triéthylamine et 40 g de trichlorofluorométhane (R 11). On agite le mélange de manière à le rendre parfaitement homogène. On ajoute ensuite 103,8 g de bis-  
 15 (4-phénylisocyanate) de méthylène brut. Le mélange résultant est agité pendant 20 secondes, puis versé dans un moule et admis à cuire à température ambiante. Le temps de crémage s'élève à 3 secondes, le temps de développement à 30 secondes. On obtient une mousse rigide auto-extinguible dont les principales caractéristiques physiques et mécaniques figurent au Tableau I, les propriétés de  
 20 résistance au feu au Tableau II.

#### Exemple 8

On opère selon un mode opératoire analogue à l'exemple 7, mais en utilisant 100 g de polyéthers-polyols chlorés de l'exemple 4, et 109,2 g de bis(4-phénylisocyanate) de méthylène brut. Le temps de crémage s'élève à 6 secondes, le  
 25 temps de développement à 24 secondes. On obtient une mousse rigide auto-extinguible dont les principales caractéristiques physiques et mécaniques figurent au Tableau I, les propriétés de résistance au feu au Tableau II.

#### Exemple 9

On opère selon un mode opératoire analogue à l'exemple 7, mais en utilisant  
 30 50 g d'un mélange de polyéthers-polyols chlorobromés de l'exemple 6, 50 g du polyéther-polyol commercial, 1,5 g de triéthylamine et 106 g de bis(4-phénylisocyanate) de méthylène. On développe ainsi une mousse rigide auto-extinguible avec un temps de crémage de 13 secondes et un temps de développement de 75 secondes.

35 Les principales caractéristiques physiques et mécaniques de cette mousse figurent au Tableau I, ses propriétés de résistance au feu au Tableau II.

#### Exemple 10 (de référence)

On opère selon un mode opératoire analogue à celui décrit à l'exemple 7, mais en utilisant 100 g du polyéther-polyol commercial ; 128 g de bis(4-phényl-

- isocyanate) de méthylène et un mélange d'amines comprenant 1,5 g de triéthylamine et 0,5 g de triéthylènediamine. On développe ainsi une mousse rigide combustible avec un temps de crémage de 35 secondes et un temps de développement de 85 secondes. Les principales caractéristiques physiques et mécaniques de cette mousse figurent au Tableau I, ses propriétés de résistance au feu au
- 5 Tableau II.

Tableau I

| N° de l'exemple  | 7                    | 8                    | 9                     | 10 (réf)             |
|--|----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| <b>Caractéristiques de la mousse</b>   |                      |                      |                       |                      |
| poids spécifique apparent, kg/m <sup>3</sup>   | 36,3                 | 36                   | 32                    | 29,6                 |
| dimension moyenne des cellules, mm   |                      |                      |                       |                      |
| sens horizontal  | 0,24                 | 0,22                 | 0,32                  | 0,30                 |
| sens vertical  | 0,42                 | 0,46                 | 0,46                  | 0,65                 |
| proportion de cellules fermées (méthode SCHOLTEN), % *   | 90                   | 91                   | 91                    | 88                   |
| absorption d'eau (norme ASTM D 2127), % vol.   | 1,8                  | 1,8                  | 2,5                   | 1,5                  |
| conductibilité thermique (d'après norme DIN 5 2612) cal/cm.sec.°C                                      | 0,7.10 <sup>-4</sup> | 0,6.10 <sup>-4</sup> | 0,63.10 <sup>-4</sup> | 0,6.10 <sup>-4</sup> |
| résistance à la compression (norme ISO R844), kg/cm <sup>2</sup> **                                    | ↑↑   ↑→              | ↑↑   ↑→              | ↑↑   ↑→               | ↑↑   ↑→              |
| contrainte à 10% de déformation  | 1,64   1,35          | 1,93   1,34          | 2,37   ND             | 1,88   1,16          |
| charge maximale  | 1,91   1,35          | ND   ND              | ND   ND               | 1,88   1,16          |
| résistance à la flexion (norme ISO R 1209) **  | ↑↑   ↑→              |                      |                       | ↑↑   ↑→              |
| charge de rupture, kg  | 1,56   2,66          | ND                   | ND                    | 1,49   2,71          |
| déplacement du couteau à la rupture, mm  | 18,1   12,0          | ND                   | ND                    | 14,4   10,0          |
| stabilité dimensionnelle (à 100°C sous humidité ambiante)  |                      |                      |                       |                      |
| méthode à la feuille d'aluminium de ICI, échantillons de 15 x 15 x 1 cm, variation de surface, %       |                      |                      |                       |                      |
| après 1 jour   | + 5,8                | 0                    | ND                    | + 4,7                |
| après 7 jours  | + 8,6                | 0                    | + 5,5                 | + 8,3                |
| méthode d'après SCHOLTEN, échantillons de 5 x 5 x 5 cm, variation de la longueur moyenne des arêtes, % |                      |                      |                       |                      |
| après 1 jour   | + 0,53               | ND                   | ND                    | + 0,87               |
| après 7 jours  | + 1,1                | + 0,5                | ND                    | + 1,5                |
| friabilité (méthode ASTM C 421)  |                      |                      |                       |                      |
| perte de poids en %  |                      |                      |                       |                      |
| après 2 min.   | 4,0                  | 2,0                  | 0,7                   | 4,2                  |
| après 10 min.  | 16,8                 | 11,2                 | 5,2                   | 26,0                 |

ND : non déterminé.

\* : ne comprend pas de correction pour les cellules de surface.

↕ figure les sollicitations parallèles à l'expansion de la mousse.

↗ figure les sollicitations perpendiculaires à l'expansion de la mousse.

Tableau II

| N° de l'exemple   | 7                    | 8                    | 9                    | 10 (réf)         |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|------------------|
| <u>Test d'inflammabilité</u><br>(norme ASTM D 1692)               |                      |                      |                      |                  |
| classe  | auto-<br>extinguible | auto-<br>extinguible | auto-<br>extinguible | combus-<br>tible |
| temps écoulé avant extinc-<br>tion, sec.                          | 47                   | 43                   | 47                   | -                |
| durée de la combustion, sec.                                      | -                    | -                    | -                    | 46               |
| Importance de la combustion,<br>cm                                | 2,6                  | 3,3                  | 3                    | 12,7             |
| importance de la combustion, %                                    | 20,5                 | 25,9                 | 23,5                 | 100              |
| vitesse de combustion, cm/min.                                    | 3,3                  | 4,6                  | 3,8                  | 16,6             |
| <u>Test d'inflammabilité (d'après</u><br><u>norme ASTM E 162)</u> |                      |                      |                      |                  |
| classe  | auto-<br>extinguible | auto-<br>extinguible | auto-<br>extinguible | combus-<br>tible |
| temps écoulé avant extinc-<br>tion, sec.                          | 132                  | ND                   | 86                   | -                |
| durée de la combustion, sec.                                      | -                    | ND                   | -                    | -                |
| importance de la combustion,<br>cm                                | 17,6                 | ND                   | 31,5                 | -                |
| importance de la combustion, %                                    | 61,5                 | ND                   | 90                   | -                |
| vitesse de combustion, cm/min.                                    | 9,8                  | ND                   | 22                   | -                |

5 Exemple 11 (de référence)

On opère selon un mode opératoire analogue à celui décrit à l'exemple 7 mais en utilisant 100 g d'un oligomère de l'épichlorhydrine fabriqué par addition de 5 moles d'épichlorhydrine sur 1 mole de glycérine. Les caractéristiques principales de ce produit sont les suivantes :

|    |                                     |       |
|----|-------------------------------------|-------|
| 10 | poids spécifique, 20°C              | 1,347 |
|    | viscosité à 20°C, poises            | 232   |
|    | teneur en chlore, % en poids        | 32,41 |
|    | indice d'hydroxyle, mg KOH/g polyol | 282   |
|    | indice de coloration Gardner        | 3     |
| 15 | masse moléculaire moyenne mesurée   | 548.  |

Outre les 100 g d'oligomère décrit ci-dessus, on met en oeuvre 0,5 g de silicone DC 193, 1,5 g de triéthylamine, 30 g de trichlorofluorométhane et 71,6 g de bis(4-phénylisocyanate) de méthylène brut.

Le temps de crémage s'élève à 20 secondes.

- 5      Après 101 secondes s'est développée une mousse ayant un poids spécifique de 35,8 kg/m<sup>3</sup> qui est auto-extinguible selon les normes ASTM D 1692 et E 162.

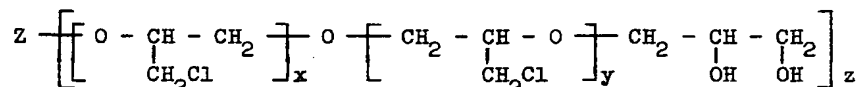
- 10      Les propriétés de résistance à la flexion et à la compression de cette mousse sont comparables à celles de la mousse fabriquées à l'exemple 7. Sa stabilité dimensionnelle est néanmoins nettement insuffisante : les variations de la surface ou de la longueur moyenne des arêtes d'échantillons de 15 x 15 x 1 cm, maintenus pendant 1 jour à 100°C sous humidité ambiante ne sont même plus mesurables du fait du ramollissement des échantillons et de l'apparition de nombreuses crevasses.

- 15      La comparaison des propriétés des mousses de polyuréthane rigides fabriquées selon les exemples 7, 8, 9, 10 et 11 montre à suffisance que les nouveaux polyéthers-polyols chlorés selon l'invention permettent la fabrication de mousses rigides auto-extinguibles présentant des propriétés mécaniques comparables sinon supérieures à celles des mousses rigides fabriquées à l'intervention de polyéthers-polyols non halogénés et notamment une bonne stabilité dimensionnelle,
- 20      propriété indispensable à l'emploi effectif de mousses rigides que ne possèdent pas les mousses fabriquées à l'intervention de polyéthers-polyols chlorés de l'art antérieur.



# REVENDICATIONS

1 - Polyéthers-polyols de formule générale :



5 dans laquelle z représente un nombre compris entre 2 et 6, x et y représentent des nombres compris entre 0 et 12 tels que la valeur moyenne  $\overline{x + y}$  par chaîne est comprise entre 0 et 12 et que  $z(\overline{x + y})$  où  $\overline{x + y}$  représente la valeur moyenne de x + y dans toute la molécule est compris entre 1 et 72 et Z représente un radical organique de valence z.

10 2 - Polyéthers-polyols conformes à la revendication 1, caractérisés en ce que Z représente le radical organique bivalent  $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH} -$



15 3 - Polyéthers-polyols conformes à la revendication 1, caractérisés en ce que Z représente le radical organique saturé non halogéné bivalent  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ .

4 - Polyéthers-polyols conformes à la revendication 1, caractérisés en ce que Z représente le radical organique saturé non halogéné trivalent  $-\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 -$ .

20 5 - Polyéthers-polyols conformes à la revendication 1, caractérisés en ce que Z représente un radical organique non saturé de valence z.

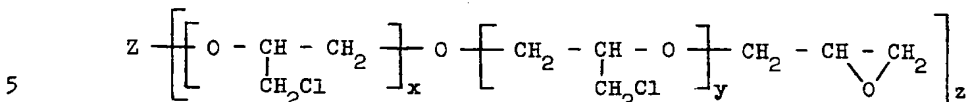
6 - Polyéthers-polyols conformes à la revendication 1, caractérisés en ce que Z représente un radical organique bromé, saturé ou non saturé, de valence z.

25 7 - Polyéthers-polyols conformes à la revendication 6, caractérisés en ce que Z représente le radical organique saturé bromé bivalent  $-\text{CH}_2-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$ .

8 - Polyéthers-polyols conformes à la revendication 6, caractérisés en ce que Z représente le radical organique insaturé bromé bivalent  $-\text{CH}_2-\underset{\text{Br}}{\text{C}}=\underset{\text{Br}}{\text{C}}-\text{CH}_2-$ .

30 9 - Polyéthers-polyols conformes à l'une ou l'autre des revendications précédentes, caractérisés en ce que x et y représentent des nombres compris entre 0 et 4 tels que la valeur moyenne  $\overline{x + y}$  par chaîne est comprise entre 0 et 4 et que  $z(\overline{x + y})$  où  $\overline{x + y}$  représente la valeur moyenne de x + y dans toute la molécule est compris entre 1 et 24.

10 - Procédé pour la fabrication de polyéthers-polyols selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on hydrolyse en milieu acide dilué des éthers polyglycidyliques d'oligomères de l'épichlorhydrine répondant à la formule



dans laquelle z représente un nombre compris entre 2 et 6, x et y des nombres compris entre 0 et 12 tels que la valeur moyenne  $\overline{x+y}$  par chaîne est comprise entre 0 et 12 et que z  $(\overline{x+y})$  où  $\overline{x+y}$  représente la valeur moyenne de x + y dans toute la molécule est compris entre 1 et 72 et Z un radical organique de valence z.

11 - Procédé pour la fabrication de polyéthers-polyols selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on soumet à la bromation moléculaire partielle ou totale les polyéthers-polyols insaturés conformes à la revendication 5.

12 - Utilisation de polyéthers-polyols selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 seuls ou en mélange pour la fabrication de mousses de polyuréthane semi-rigides ou rigides.

13 - Utilisation de mélanges de polyéthers-polyols non chlorés et de polyéthers-polyols chlorés selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour la fabrication de mousses de polyuréthane semi-rigides ou rigides.

14 - Mousses de polyuréthane semi-rigides ou rigides fabriquées à l'intervention d'au moins un polyéther-polyol chloré conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 9.

# United States Patent [19]

Boulet et al.

[11] 4,173,710

[45] Nov. 6, 1979

## [54] HALOGENATED POLYETHER POLYOLS AND POLYURETHANE FOAMS PRODUCED THEREFROM

[75] Inventors: Jean-Claude Boulet, Tavaux-Cite, France; Rene Walraevens, Brussels, Belgium; Gerard Bonnety, Tavaux-Cite, France; Jacques Lolivier; Paul Trouillet, both of Brussels, Belgium

[73] Assignee: Solvay & Cie, Brussels, Belgium

[21] Appl. No.: 851,252

[22] Filed: Nov. 14, 1977

### Related U.S. Application Data

[60] Continuation of Ser. No. 729,423, Oct. 4, 1976, abandoned, which is a division of Ser. No. 607,595, Aug. 25, 1975, abandoned, which is a continuation of Ser. No. 353,536, Apr. 23, 1973, abandoned.

### [30] Foreign Application Priority Data

May 15, 1972 [LU] Luxembourg ..... 65359  
Feb. 12, 1973 [LU] Luxembourg ..... 67005

[51] Int. Cl.<sup>2</sup> ..... C07C 43/02; C07C 43/12; C08J 9/00

[52] U.S. Cl. .... 568/614; 568/674; 568/676; 521/174; 521/126; 521/129

[58] Field of Search ..... 260/615 R, 615 B; 568/614, 674, 676

### [56] References Cited

#### U.S. PATENT DOCUMENTS

1,875,312 8/1932 Yohtz ..... 260/635 E  
2,135,271 11/1938 Bakar ..... 260/635 E

2,236,919 4/1941 Reynhart ..... 260/615 B X  
2,575,558 11/1951 Hewey et al. .... 260/615 B  
2,581,464 1/1952 Zech ..... 260/615 B  
3,475,499 10/1969 Winnick ..... 260/615 B X  
3,576,890 4/1971 Binning ..... 260/635 E

### FOREIGN PATENT DOCUMENTS

1350425 12/1963 France ..... 260/615 B

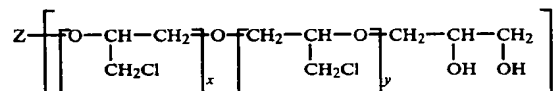
Primary Examiner—Howard T. Mars

Attorney, Agent, or Firm—Larson, Taylor and Hinds

[57]

### ABSTRACT

New halogenated polyether polyols for the production of permanently fire-proof polyurethane foams, said halogenated polyether polyols corresponding to the general formula:



in which z represents a number between 2 and 6, x and y represent numbers between 0 and 12 such that the mean value  $x+y$  per chain is between 0 and 12, and that  $z(x+y)$ , in which  $x+y$  represents the mean value of  $x+y$  in the entire molecule, is between 1 and 72, and Z represents the residue of a halogenated polyhydroxyl compound initiator and comprises a  $C_2$  to  $C_6$  halogenated aliphatic radical of valence z, the halogen being selected from the group consisting of chlorine and bromine.

6 Claims, No Drawings

# HALOGENATED POLYETHER POLYOLS AND POLYURETHANE FOAMS PRODUCED THEREFROM

This is a continuation, of application Ser. No. 729,423 now abandoned filed Oct. 4, 1976 which is a divisional of Ser. No. 607,595 filing date Aug. 25, 1975 now abandoned which in turn is a cont. of Ser. No. 353,536 filed Apr. 23, 1973 now abandoned.

The present invention relates to new halogenated polyether polyols and also to polyurethane foams produced therefrom.

It is known that rigid polyurethane foams have many varied uses in industry, particularly in the fields of building and insulation, where resistance to fire is a desirable or even indispensable property.

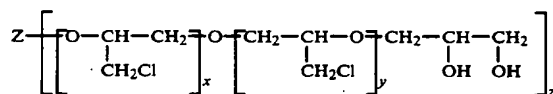
Various means exist for imparting fire-resisting properties to polyurethane foams. A well known process consists of the incorporation in the foams of fireproofing additives, such as antimony oxide or else halogenated and/or phosphorus compounds, such as tris(dibromopropyl) or tris(dichloropropyl) phosphates, chlorinated biphenyls and halogenated hydrocarbons. These additives, which are not chemically bonded to the base polymer, are incapable of providing uniformly distributed permanent resistance to fire. Moreover, they generally have a plasticising effect on the foam, and consequently impair its mechanical properties, particularly its compressive strength and dimensional stability.

Another means of producing fire-resisting polyurethane foams consists in using halogenated and/or phosphorated polyols.

In French Pat. No. 1,350,425 of 12.3.1963 in the name of Olin Mathieson Corp there is described the use of halogenated polyether polyols produced by adding epihalohydrins to monomeric polyhydric alcohols containing at least two hydroxyl groups. This addition reaction yields halogenated polyether polyols having a number of secondary hydroxyl functions equal to the number of hydroxyl functions of the starting hydroxyl reactant. The cellular polyurethanes resulting from the reaction of organic polyisocyanates on these halogenated polyether polyols certainly have satisfactory permanent fire-resisting properties, but their dimensional stability is generally inadequate. Moreover, their production is difficult because of the low reactivity of these polyether polyols; this reactivity is still poorer than that of the corresponding non-halogenated polyether polyols.

The Applicants have now found new halogenated polyether polyols which in particular permit the production of permanently fireproof polyurethane foams.

The halogenated polyether polyols according to the invention correspond to the general formula:

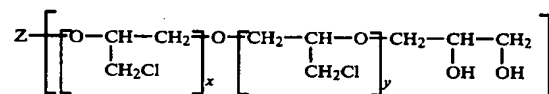


in which z represents a number between 2 and 6, x and y represent numbers between 0 and 12 such that the mean value  $\bar{x+y}$  per chain is between 0 and 12 and that  $z(\bar{x+y})$ , in which  $\bar{x+y}$  represents the mean value of  $x+y$  in the entire molecule, is between 1 and 72, and Z represents an organic radical of valence z.

The chlorinated polyether polyols according to the invention are characterised by the presence of  $\alpha$ -diol groups; they contain primary and secondary hydroxyl groups which are not deactivated by the immediate proximity of chlorine atoms.

Because of their special properties, the halogenated polyether polyols according to the invention have numerous different applications, such as the production of alkyde resins and additives for epoxy resins. The polyether polyols are also suitable for the production of chlorinated and phosphorated polyether polyols by reaction with organic and/or inorganic phosphorus compounds such as phosphorous, phosphoric, pyro- and polyphosphoric acids, mono- and diphosphonic acids and their esters.

It has in particular been found that the halogenated polyether polyols according to the invention are suitable for the production of rigid and semi-rigid fire-resisting polyurethane foams. The invention likewise relates to a process for the production of rigid or semi-rigid fire-resisting polyurethane foams. According to this process, rigid or semi-rigid fireproof polyurethane foams are produced by the reaction of an organic polyisocyanate and at least one polyether polyol of the general formula:



in which z represents a number between 2 and 6, x and y represent numbers between 0 and 12 such that the mean value  $\bar{x+y}$  per chain is between 0 and 12 and that  $z(\bar{x+y})$ , in which  $\bar{x+y}$  represents the mean value of  $x+y$  in the entire molecule, is between 1 and 72, and Z represents an organic radical of valence z.

Chlorinated polyether polyols according to the invention which are particularly preferred for the production of rigid fireproof polyurethane foams correspond to the above general formula in which z represents a number between 2 and 6, x and y represent numbers between 0 and 4 such that the mean value  $\bar{x+y}$  per chain is between 0 and 4 and that  $z(\bar{x+y})$ , in which  $\bar{x+y}$  represent the mean value of  $x+y$  in the entire molecule, is between 1 and 24, and Z represents a  $C_2$  to  $C_6$  organic radical of valence z.

Polyether polyols which are very particularly preferred for the production of rigid polyurethane foams correspond to the above general formula, in which z, x and y have the meanings defined above, and Z represents a  $C_2$  to  $C_6$  halogenated saturated or unsaturated aliphatic radical of valence z, the halogen being selected from the group comprising chlorine and bromine.

The halogenated polyether polyols according to the invention permit the production of fireproof polyurethane foams possessing mechanical properties similar to if not better than those of commercial non-halogenated polyether polyols.

The halogenated polyether polyols of the invention can be used alone or in mixtures for the production of polyurethanes.

The relative proportion of halogenated polyether polyols according to the invention in the mixture of polyether polyols used may vary within a fairly wide range. The self-extinguishability properties of the resulting polyurethane are obviously the better, the

higher this proportion. Self-extinguishable rigid polyurethanes according to the standard ASTM D 1692 can be obtained by using polyether polyol mixtures containing one or more non-halogenated polyether polyols and 40%, preferably 70%, by weight of those polyether polyols according to the invention which have the lowest halogen content and only 20-35% by weight of those halogenated polyether polyols according to the invention which have the highest halogen content.

The rigid and semi-rigid polyurethane foams forming the object of the invention are produced in a manner known per se by reacting halogenated polyether polyols according to the invention, or mixtures of non-halogenated polyether polyols and halogenated polyether polyols according to the invention, respectively, and organic polyisocyanates in the presence of a foaming agent and of one or more reaction catalysts, optionally water, emulsifying agents, and/or stabilising agents, filling materials, pigments, etc.

The halogenated polyether polyols according to the invention are suitable for the production of polyurethane foams by any conventional foaming methods, such as the single-stage method known as "one-shot", methods utilising a prepolymer or a semi-polymer, the so-called "frothing" pre-expansion method.

All organic isocyanates normally used for the production of rigid polyurethane foams are suitable. Particularly preferred isocyanates are methylene bis(4-phenylisocyanate) in the pure or partially polymerised state, tolylene diisocyanates in the pure state or in the form of isomer mixtures, and naphthalene 1,5-diisocyanate.

The theoretical amount of polyisocyanate necessary for the production of polyurethane is calculated in known manner in dependence on the hydroxyl index of the polyether polyol or polyols and, where applicable, of the water which are present. It is advantageous to use a slight excess of polyisocyanate so as to ensure an isocyanate index of 105-120, which improves the hot distortion resistance of the resulting rigid polyurethane foam.

The catalyst used may be any of the catalysts known to be used for this purpose, particularly the tertiary amines such as triethylenediamine (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane), triethylamine, trimethylamine, dimethylaminoethanol, and the metallic salts, such as the salts of antimony, tin, and iron. Triethylamine is a particularly preferred catalyst.

The amount of catalyst may vary to a certain extent; it affects the mechanical properties of the resulting foam. From 0.1 to 3% by weight of catalyst, referred to the polyether polyol or mixture of polyether polyols, is generally used.

The choice of the foaming agent is not critical. Known foaming agents are all suitable without exception, particularly water, halogenated hydrocarbons such as methylene chloride and chloroform, and also the chlorofluoro alkanes such as trichloromonofluoromethane (R 11), dichlorodifluoromethane (R 12), and trichlorotrifluoroethane (R 113).

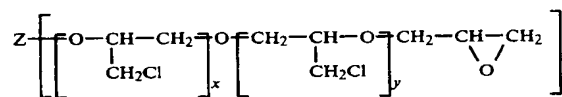
The quantity of foaming agent may also vary to a fairly great extent. It is advantageous to use from 0.1 to 10% of water and/or from 1 to 70% by weight of halogenated hydrocarbon referred to the polyether polyol or mixture of polyether polyols.

It may be advantageous to prepare the polyurethane foams by using small amounts of a surfactant which contributes towards improving the cellular structure,

preferably from 0.2 to 2% by weight referred to the polyether polyol or mixture of polyether polyols.

The chlorinated polyether polyols forming the object of the invention may be obtained by oligomerisation, co-oligomerisation, condensation, dehydrochlorination, and hydrolysis, the starting materials comprising on the one hand epichlorohydrin and on the other hand water or di- or polyhydroxylated compounds which may optionally be halogenated and/or have ether oxide bonds, and/or double bonds capable of being halogenated in a subsequent stage according to techniques well known to those versed in the art.

A suitable mode of operation comprises hydrolysis in a diluted acid medium of di- or polyglycidyl ethers of epichlorohydrin oligomers of the general formula:



in which  $z$  is a number between 2 and 6,  $x$  and  $y$  represent numbers between 0 and 12 such that the mean value  $\bar{x} + \bar{y}$  per chain is between 0 and 12 and that  $z(\bar{x} + \bar{y})$ , in which  $\bar{x} + \bar{y}$  represents the mean value of  $x + y$  in the entire molecule, is between 1 and 72, and  $Z$  represents an optionally halogenated saturated or unsaturated organic radical of valence  $z$ .

This hydrolysis may be accompanied by secondary condensation reactions which lead to a lengthening of the chains with the formation of chlorinated polyether polyols containing more chlorine and less hydroxyl functions.

It is not indispensable to separate these products, which are likewise chlorinated polyether polyols containing  $\alpha$ -diol groups, the presence of which is not in any way harmful to the synthesis of further processed products.

The hydrolysis of di- and polyglycidyl ethers of epichlorohydrin oligomers is advantageously effected in a nitric or perchloric acid medium.

The amounts of water and acid to be used for the hydrolysis may vary to a considerable extent. They govern in particular the reaction period and also the rate of the secondary condensation reactions. It is advantageous to use from  $1.2 \times 10^{-2}$  to  $2.5 \times 10^{-2}$  moles of nitric acid and from 1 to 10 kg of water per mole of di- or polyglycidyl ether.

The hydrolysis reaction is carried out with agitation at the boiling temperature of the reaction medium. The end of the reaction is detected by determination of the residual oxirannic oxygen.

After cooling, the reaction product may be in the form of a two-phase system, comprising an aqueous phase containing the chlorinated polyether polyols which are the lightest and have the most hydroxyl functions, and a dense water-saturated organic phase containing the halogenated polyether polyols which are the heaviest and contain the most halogen. It is not indispensable to separate these two phases and to treat them separately in order to isolate the polyether polyols which they contain.

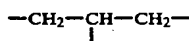
The mode of operation described above is suitable for the production of polyether polyols halogenated "to measure" which have variable relative contents of halogen and hydroxyl functions which are determined by

appropriate choice of the initial glycidyl ether and/or of the hydrolysis conditions.

The di- and polyglycidyl ethers of epichlorohydrin oligomers are obtained, in a manner known per se, by dehydrochlorination in an alkaline medium of chlorinated polyether polyols having end chlorohydrin groups resulting from the oligomerisation of epichlorohydrin which is initiated by water or a di- or polyhydroxyl compound, which may be saturated or unsaturated, halogenated or non-halogenated, and of an aliphatic, alicyclic, or aromatic nature.

A first type of di- and polyglycidyl ethers according to the formula above comprises those the formula of which contains a non-halogenated radical Z. They are obtained by dehydrochlorination of chlorinated polyether polyols resulting from the catalytic oligomerisation of epichlorohydrin which is initiated by saturated or unsaturated polyols, such as ethyleneglycol, propyleneglycol, and hexamethyleneglycol, glycerine, butanetriol and hexanetriol, trimethylolpropane, erythritol and pentaerythritol, mannitol or sorbitol, resorcinol, catechol, hydroquinone, bisphenol A, di- and tri-ethyleneglycol, di- or tri-propyleneglycol, 2-butene-1,4-diol, 3-butene-1,2-diol, 2-butyne-1,4-diol, 3-butyne-1,2-diol, 1,5-hexadiene-3,4-diol, 2,4-hexadiene-1,6-diol, 1,5-hexadiyne-3,4-diol, 2,4-hexadiyne-1,6-diol.

The polyols which are particularly preferred are the aliphatic polyols, particularly 2-butene-1,4-diol and 2-butyne-1,4-diol, ethylene glycol, and glycerine. The use of these last-mentioned initiators leads to the obtaining of di- and polyglycidyl ethers corresponding to the general formula given above in which Z represents the radicals  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  and



respectively.

A second type of di- and polyglycidyl ethers leading to polyester polyols having a higher halogen content comprises those of which the formula given above contains a halogenated radical Z, the halogen being selected from the group comprising chlorine and bromine. They may be obtained by the dehydrochlorination of the chlorinated polyether polyols resulting from the catalytic oligomerisation of epichlorohydrine which is initiated by saturated or unsaturated halogenated polyols, such as glycerol monochloro- and monobromohydrins, 3,4-dibromo-1,2-butanediol, 2,3-dibromo-1,4-butanediol, the 2,3-dibromo-2-butene-1,4-diols, the 3,4-dibromo-2-butene-1,2-diols, 2,2(bis)-bromomethyl-1,3-propanediol, 1,2,5,6-tetrabromo-3,4-hexanediol.

The oligomerisation of epichlorohydrin may also be initiated by a mixture of brominated and/or unsaturated diols.

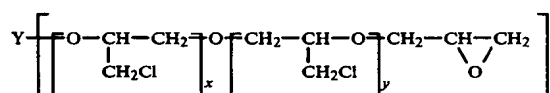
The molar ratio of epichlorohydrin and initiator polyol is not critical and may vary within a wide range. This ratio governs the hydroxyl index of the resulting polyether polyol.

The oligomerisation catalyst may be any of the acid catalysts known for this type of reaction. It is nevertheless preferred to use boron trifluoride in the free or complexed state.

Di- and polyglycidyl ethers of brominated epichlorohydrin oligomers can also be obtained by partial or complete molecular bromination of the di- or polyglycidyl ethers of unsaturated epichlorohydrin oligomers

obtained by dehydrochlorination in an alkaline medium of the unsaturated chlorinated polyether polyols resulting from the catalytic oligomerisation of epichlorohydrin which is initiated by an unsaturated di- or polyhydroxyl compound.

Furthermore, the halogen content of the polyether polyols of the invention, and consequently the flame resistance of the polyurethanes derived therefrom, can be still further increased if these polyether polyols also have unsaturations, by partial or complete bromination of these unsaturations. By this technique the unsaturated polyols resulting from the hydrolysis in a dilute acid medium of the di- or polyglycidyl ethers of unsaturated epichlorohydrin oligomers of the general formula:



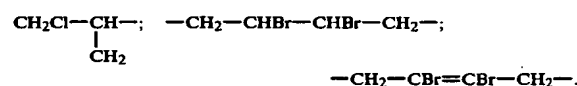
in which x, y, and z correspond to the definition given above and Y represents an unsaturated organic radical or valence z, are brominated.

The method of bromination of the polyether polyols and glycidyl ethers is not critical. It is possible to operate in a manner known per se, optionally in the presence of a catalyst and of an inert solvent such as chloroform, carbon tetrachloride, methylene chloride, or dichlorobenzene.

The temperature is generally kept below 50°-60° C.

The amount of bromine used is not critical. Nevertheless, it is preferred to use an almost stoichiometric quantity of bromine.

Particularly preferred polyether polyols correspond to the general formula in which Z represents the radicals



The examples given illustrate the invention, without however limiting it.

Examples 1, 2, 3, 4, and 5 relate to the production of mixtures of chlorinated polyether polyols by hydration of glycidyl ethers of epichlorohydrin oligomers obtained by adding epichlorohydrin to monochloropropanediol (Examples 1, 2, 3), ethylene glycol (Example 4) and glycerine (Example 5).

Example 6 relates to the production of chlorobrominated polyether glycols by bromination of unsaturated chlorinated polyether polyols resulting from the hydrolysis of the diglycidyl ether produced by adding epichlorohydrin to butynediol.

Examples 7 and 8 relate to polyurethane foams produced with the intervention of mixtures of chlorinated polyether polyols produced respectively in accordance with Examples 1 and 4.

Example 9 relates to polyurethane foams produced with the intervention of a mixture of chlorobrominated polyether polyols according to Example 6 and of a commercial non-halogenated polyether polyol having a hydroxyl index of 503 and a viscosity of 118 poises at

20° C. which is sold under the trade mark VORANOL RN 490.

Example 10, a reference example, relates to polyurethane foams produced with the aid of commercial polyether polyol.

Example 11, also a reference example, related to polyurethane foams produced with the aid of a chlorinated polyether polyol according to the aforesaid patent of Olin Mathieson Corp, and synthesised by oligomerisation of epichlorohydrin in the presence of glycerine in the molar ratio 4/1.

#### EXAMPLE 1

500 g, that is to say 1 mole, of the diglycidyl ether of epichlorohydrin tetramer, 1,000 cm<sup>3</sup> of demineralised water, and 12.5 cm<sup>3</sup> of normal nitric acid are introduced at ambient temperature into a 2-liter glass reactor immersed in a bath of oil under thermostat control and equipped with an agitator and a reflux condenser.

The medium is brought to boiling point and kept under, constant agitation. After 20 hours, determination of oxirannic oxygen indicates that all the diglycidyl ether is hydrated. The reactional mixture is then cooled and subjected just as it is, without separation of the aqueous and organic phases, to evaporation under reduced pressure so as to drive off the major part of the water. The chlorinated polyether polyols are then dried by azeotropic entrainment of water by methylene chloride. Entrainment by nitrogen at 60° C. enables the last traces of water and methylene chloride to be driven off.

A relatively viscous, clear liquid is obtained which has the following characteristics:

|   |       |
|---|-------|
| Specific gravity, 20° C.                          | 1.337 |
| Viscosity at 20° C., poises                       | 750   |
| Chlorine content, % by weight                     | 25    |
| Hydroxyl index, mg KOH/g polyol                   | 409   |
| Gardner coloration index                          | 9     |
| Mean measured <u>molecular</u> mass               | 534   |
| Mean value of ( $\bar{x} + \bar{y}$ ), calculated | 1.51  |

#### EXAMPLE 2

The mode of operation is similar to that of Example 1, using 500 g, that is to say 0.815 mole, of the diglycidyl ether of epichlorohydrin trimer. A clear liquid is obtained which has the following characteristics:

|   |       |
|---|-------|
| Specific gravity, 20° C.                          | 1.329 |
| Viscosity at 20° C., poises                       | 610   |
| Chlorine content, % by weight                     | 24.21 |
| Hydroxyl index, mg KOH/g. polyol                  | 458   |
| Gardner coloration index                          | 6     |
| Mean measured <u>molecular</u> mass               | 469   |
| Mean value of ( $\bar{x} + \bar{y}$ ), calculated | 1.19  |

The abovedescribed mixture of chlorinated polyether polyols produced according to Example 2 is decanted and separated into an aqueous phase and an organic phase, and the two phases are then treated separately in order to isolate the products which they contain.

The product collected in the aqueous phase, which represents 47% by weight of the total of the products collected in the aqueous and organic phases, has the following properties:

|                          |       |
|--------------------------|-------|
| Specific gravity, 20° C. | 1.320 |
|--------------------------|-------|

-continued

|   |       |
|---|-------|
| Viscosity at 20° C., poises                       | 410   |
| Chlorine content, % by weight                     | 22.65 |
| Hydroxyl index, mg KOH/g polyol                   | 562   |
| Gardner coloration index                          | 6     |
| Mean measured <u>molecular</u> mass               | 366   |
| Mean value of ( $\bar{x} + \bar{y}$ ), calculated | 0.66  |

The product collected in the organic phase has the following properties:

|   |       |
|---|-------|
| Specific gravity, 20° C.                          | 1.336 |
| Viscosity at 20° C., poises                       | 418   |
| Chlorine content, % by weight                     | 26.22 |
| Hydroxyl index, mg KOH/g polyol                   | 360   |
| Gardner coloration index                          | 6     |
| Mean measured <u>molecular</u> mass               | 567   |
| Mean value of ( $\bar{x} + \bar{y}$ ), calculated | 1.75  |

#### EXAMPLE 3

The operation procedure is similar to that of Example 1, using 500 g, that is to say 1.185 moles, of the diglycidyl ether of epichlorohydrin pentamer. A clear liquid is obtained, which has the following properties:

|   |       |
|---|-------|
| Specific gravity, 20° C.                          | 1.344 |
| Viscosity at 20° C., poises                       | 950   |
| Chlorine content, % by weight                     | 29.29 |
| Hydroxyl index, mg KOH/g polyol                   | 336   |
| Gardner coloration index                          | 7     |
| Mean measured <u>molecular</u> mass               | 643   |
| Mean value of ( $\bar{x} + \bar{y}$ ), calculated | 2.12  |

#### EXAMPLE 4

The operating procedure is similar to that of Example 1, utilising 500 g, that is to say 1.10 mole, of the diglycidyl ether of an epichlorohydrin oligomer, produced by dehydrochlorination of the product resulting from the addition of 5 moles of epichlorohydrin to 1 mole of ethylene glycol.

A clear liquid is obtained which has the following characteristics:

|   |       |
|---|-------|
| Specific gravity, 20° C.                          | 1.312 |
| Viscosity at 20° C., poises                       | 291   |
| Chlorine content, % by weight                     | 22.8  |
| Hydroxyl index, mg KOH/g polyol                   | 430   |
| Gardner coloration index                          | 6     |
| Mean measured <u>molecular</u> mass               | 506   |
| Mean value of ( $\bar{x} + \bar{y}$ ), calculated | 1.63  |

#### EXAMPLE 5

The operating procedure is similar to Example 1, utilising 500 g, that is to say 0.55 mole, of the triglycidyl ether of an epichlorohydrin oligomer produced by dehydrochlorination of the product resulting from the addition of 10 moles of epichlorohydrin to 1 mole of glycerine.

A very viscous liquid is obtained which has the following characteristics:

|                                 |       |
|---------------------------------|-------|
| Specific gravity, 20° C.        | 1.343 |
| Chlorine content, % by weight   | 26.5  |
| Hydroxyl index, mg KOH/g polyol | 308   |
| Gardner coloration index        | 12    |

-continued

|   |      |
|---|------|
| Mean measured molecular mass                      | 989  |
| Mean value of ( $\bar{x} + \bar{y}$ ), calculated | 2.59 |

## EXAMPLE 6

500 g, that is to say 1.16 mole of the diglycidyl ether of an unsaturated epichlorohydrin oligomer, produced by dehydrochlorination of the product resulting from the addition of 4.5 moles of epichlorohydrin to 1 mole of butynediol, 1,000 cm<sup>3</sup> of demineralised water, and 2.9 cm<sup>3</sup> of a 70 weight % aqueous solution of perchloric acid are introduced at ambient temperature into a 2-liter glass reactor immersed in a bath of oil under thermostat control and equipped with an agitator and a reflux condenser.

The operating procedure is in accordance with Example 1. A brownish mobile liquid is obtained which is composed of 1.16 mole of chlorinated polyether polyol having an acetylene unsaturation.

1.16 mole of bromine is added drop by drop to the cooled reactional mixture to which 1.4 g of boron trifluoride diethyl etherate has been added. It is ensured that the temperature does not exceed 50° C. After the introduction of the bromine, which takes about 2 hours, the mixture is left under agitation until the brown vapours of the gas phase disappear. The acidity is then neutralised by adding anhydrous calcium carbonate, and the mixture is kept under vigorous agitation for 2 hours. The liberation of carbon dioxide is observed. Since the mass obtained is fairly viscous, 0.5 liter of methylene chloride is added and the product then filtered to eliminate calcium carbonate. The methylene chloride is then eliminated by evaporation at 95° C. at 15 mm mercury until the weight is constant.

The characteristics of the resulting chlorobrominated polyether polyol, which has a double bond, are as follows:

|   |      |
|---|------|
| Specific gravity, 20° C.                          | 1.67 |
| Viscosity at 20° C., poises                       | 900  |
| Chlorine content, % by weight                     | 14.2 |
| Bromine content, % by weight                      | 25.6 |
| Hydroxyl index, mg KOH/g polyol                   | 330  |
| Gardner coloration index                          | 10   |
| Mean measured molecular mass                      | 746  |
| Mean value of ( $\bar{x} + \bar{y}$ ), calculated | 1.9  |

## EXAMPLE 7

100 g of chlorinated polyether polyols of Example 1, 0.5 g of silicone DC 193, 2 g of triethylamine, and 40 g of trichlorofluoromethane (R 11) are introduced in succession into a 400 cm<sup>3</sup> glass container. The mixture is agitated so as to make it perfectly homogeneous. 103.8 g of crude methylene bis(4-phenylisocyanate) are then added. The resulting mixture is agitated for 20 seconds, then poured into a mould, and allowed to set at ambient temperature. The creaming time amounts to 3 seconds and the development time to 30 seconds. A self-extinguishable rigid foam is obtained of which the main physical and mechanical characteristics are shown in Table I, while its fire-resisting properties are shown in Table II.

## EXAMPLE 8

The operating procedure is similar to that of Example 7, but using 100 g of the chlorinated polyether polyols of Example 4 and 109.2 g of crude methylene bis(4-phenylisocyanate). The creaming time amounts to 6 seconds and the development time to 24 seconds. A self-extinguishable rigid foam is obtained the main physical and mechanical characteristics of which are shown in Table I, while its fire-resisting properties are shown in Table II.

## EXAMPLE 9

The operating procedure is similar to that of Example 7, but using 50 g of a mixture of the chlorobrominated polyether polyols of Example 6, 50 g of commercial polyether polyol, 1.5 g of triethylamine and 106 g of methylene bis(4-phenylisocyanate). A self-extinguishable rigid foam is thus developed with a creaming time of 13 seconds and a development time of 75 seconds.

The main physical and mechanical characteristics of this foam are shown in Table I and its fire-resisting properties in Table II.

## EXAMPLE 10 (REFERENCE)

The operating procedure is similar to that described in Example 7, but using 100 g of commercial polyether polyol, 128 g of methylene bis(4-phenylisocyanate) and a mixture of amines comprising 1.5 g of triethylamine and 0.5 g of triethylene diamine. A combustible rigid foam is thus developed with a creaming time of 35 seconds and a development time of 85 seconds. The main physical and mechanical characteristics of this foam are shown in Table I and its fire-resisting properties in Table II.

Table I

| Example No.   | 7                    | 8                    | 9                     | 10                   |
|---|----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| <b>Characteristics of foam</b>  |                      |                      |                       |                      |
| Apparent specific gravity, kg/m <sup>3</sup>                            | 36.3                 | 36                   | 32                    | 29.6                 |
| Mean dimension of cells   |                      |                      |                       |                      |
| mm - horizontal direction   | 0.24                 | 0.22                 | 0.32                  | 0.30                 |
| vertical direction  | 0.42                 | 0.46                 | 0.46                  | 0.65                 |
| Proportion of closed cells (SCHOLTEN method), %*                        | 90                   | 91                   | 91                    | 88                   |
| Absorption of water (standard ASTM D 2127), vol. %                      | 1.8                  | 1.8                  | 2.5                   | 1.5                  |
| Thermal conductivity (according to standard DIN 5 2612) cal/cm.sec. °C. | $0.7 \times 10^{-4}$ | $0.6 \times 10^{-4}$ | $0.63 \times 10^{-4}$ | $0.6 \times 10^{-4}$ |
| Compressive strength (standard ISO R 844), kg/cm <sup>2</sup> **        | ↑ ↑ +                | ↑ ↑ +                | ↑ ↑ +                 | ↑ ↑ +                |
| Stress at 10% deformation   | 1.64                 | 1.35                 | 1.93                  | 1.34                 |
| Maximum load  | 1.91                 | 1.35                 | ND                    | ND                   |
| Bending strength (standard ISO R 1209)**                                | ↑ ↑ +                |                      |                       | ↑ ↑ +                |



Table I-continued

| Example No.  | 7     | 8    | 9    | 10    |
|--|-------|------|------|-------|
| Breaking load, kg  | 1.56  | 2.66 | ND   | ND    |
| Knife displacement at break, mm  | 18.1  | 12.0 | ND   | 14.4  |
| Dimensional stability (at 100° C. in ambient humidity)                                     |       |      |      | 2.71  |
| aluminum   |       |      |      | 10.0  |
| ICI/foil method, samples of 15 × 15 × 1 cm, surface variation, α after 1 day               | +5.8  | 0    | ND   | +4.7  |
| after 7 days   | +8.6  | 0    | +4.5 | +8.3  |
| SCHOLTEN method, samples of 5 × 5 × 5 cm, mean variation of length of edges, % after 1 day | +0.53 | ND   | ND   | +0.87 |
| after 7 days   | +1.1  | +0.5 | ND   | +1.5  |
| Friability (method ASTM C 421)   |       |      |      |       |
| Loss of weight in %  |       |      |      |       |
| after 2 mins.  | 4.0   | 2.0  | 0.7  | 4.2   |
| after 10 mins.   | 16.8  | 11.2 | 5.2  | 26.0  |

ND : not determined

\* : uncorrected for surface cells

\*\* ↑ indicates stresses parallel to the expansion of the foam

→ indicates stresses perpendicular to the expansion of the foam.

Table II

| Example No.                           | 7                        | 8                        | 9                        | 10 (ref)    |
|---------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------|
| <u>Inflammability test (standard</u>  |                          |                          |                          |             |
| <u>ASTM D 1692)</u>                   |                          |                          |                          |             |
| Class                                 | Self-exting-<br>uishable | Self-exting-<br>uishable | Self-exting-<br>uishable | Combustible |
| Time elapsing before extinction, sec. | 47                       | 43                       | 47                       | —           |
| Duration of combustion, sec.          | —                        | —                        | —                        | 46          |
| Extent of combustion, cm              | 2.6                      | 3.3                      | 3                        | 12.7        |
| Extent of combustion, %               | 20.5                     | 25.9                     | 23.5                     | 100         |
| Speed of combustion, cm/min           | 3.3                      | 4.6                      | 3.8                      | 16.6        |
| <u>Inflammability test (according</u> |                          |                          |                          |             |
| <u>to standard ASTM E 162)</u>        |                          |                          |                          |             |
| Class                                 | Self-exting-<br>uishable | Self-exting-<br>uishable | Self-exting-<br>uishable | Combustible |
| Time elapsing before extinction, sec. | 132                      | ND                       | 86                       | —           |
| Duration of combustion, sec.          | —                        | ND                       | —                        | —           |
| Extent of combustion, cm              | 17.6                     | ND                       | 31.5                     | —           |
| Extent of combustion, %               | 61.5                     | ND                       | 90                       | —           |
| Speed of combustion, cm/min           | 9.8                      | ND                       | 22                       | —           |

## EXAMPLE 11 (REFERENCE)

The operating procedure is similar to that described in Example 7, but using 100 g of an epichlorohydrin oligomer produced by adding 5 moles of epichlorohydrin to 1 mole of glycerine. The main characteristics of this product are as follows:

|                                 |       |
|---------------------------------|-------|
| Specific gravity, 20° C.        | 1.347 |
| Viscosity at 20° C., poises     | 232   |
| Chlorine content, % by weight   | 32.41 |
| Hydroxyl index, mg KOH/g polyol | 282   |
| Gardner coloration index        | 3     |
| Mean measured molecular mass    | 548   |

In addition to the 100 g of oligomer described above, 0.5 g of silicone DC 193, 1.5 g of triethylamine, 30 g of trichlorofluoromethane and 71.6 g of crude methylene bis(4-phenylisocyanate) are used.

The creaming time amounts to 20 seconds.

After 101 seconds a foam has been developed which has a specific gravity of 35.8 kg/m<sup>3</sup> which is self-extinguishable according to the standards ASTM D 1692 and E 162.

The bending strength and compressive strength properties of this foam are comparable to those of the foam

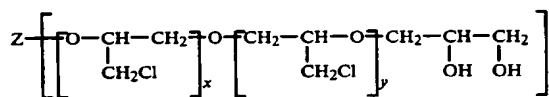
produced in Example 7. Nevertheless, its dimensional stability is entirely inadequate; the variations of the surface or mean length of the edges of samples of 15×15×1 cm, kept for 1 day at 100° C. in ambient humidity, are even no longer measurable because of the softening of the samples and the appearance of numerous crevices.

The comparison of the properties of the rigid polyurethane foams produced in accordance with Examples 7, 8, 9, 10, and 11 amply shows that the new chlorinated polyether polyols according to the invention permit the production of self-extinguishable rigid foams having mechanical properties comparable with if not better than those of the rigid foams produced with the aid of non-halogenated polyether polyols, particularly good dimensional stability, a property which is indispensable for the effective use of rigid foams and which is not possessed by foams produced with the aid of chlorinated polyether polyols of the prior art.

We claim:

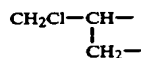
1. Polyether polyols of the general formula:

13



in which z represents a number between 2 and 6, x and y represent numbers between 0 and 12 such that the mean value  $\overline{x+y}$  per chain is between 0 and 12, and that z  $\overline{(x+y)}$  in which  $\overline{x+y}$  represents the mean value of x+y in the entire molecule is between 1 and 72 and Z represents the residue of a halogenated polyhydroxyl compound initiator and comprises a C<sub>2</sub> to C<sub>6</sub> halogenated aliphatic radical of valence z, the halogen being selected from the group consisting of chlorine and bromine.

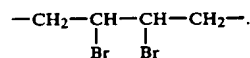
2. Polyether polyols according to claim 1 wherein Z represents the bivalent organic radical



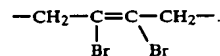
14

3. Polyether polyols according to claim 1 wherein the halogen of C<sub>2</sub> to C<sub>6</sub> halogenated aliphatic radical is bromine.

4. Polyether polyols according to claim 1 wherein Z represents the bivalent brominated saturated radical



5. Polyether polyols according to claim 1 wherein Z represents the bivalent brominated unsaturated radical



6. Polyether polyols according to claim 1 characterized in that x and y represent numbers between 0 and 4 such that the mean value  $\overline{x+y}$  per chain is between 0 and 4 and that z  $\overline{(x+y)}$ , in which  $\overline{x+y}$  represents the mean value of x+y in the entire molecule, is between 1 and 24.

\* \* \* \* \*